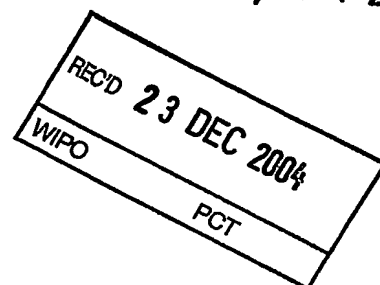


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



PCT/EP200 4 / 0 1 2 3 3 8



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 52 105.4

Anmeldetag: 04. November 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur anionischen Polymerisation
von Oxiranen

IPC: C 08 G 65/12

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Schmidt C.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Homopolymeren aus Oxiranen, oder von Copolymeren aus Oxiranen und Comonomeren, durch anionische Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart einer quartären Ammoniumverbindung und eines einkernigen Aluminiumorganyls polymerisiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxirane ausgewählt sind aus Propylenoxid, Ethylenoxid oder deren Mischungen.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Comonomere ausgewählt sind aus Styrol, α -Methylstyrol, Butadien, Isopren oder deren Mischungen.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die quartäre Ammoniumverbindung die Formel $\text{NR}_4\text{-X}$ aufweisen, wobei R gleiches oder verschiedenes Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen, und X Halogen, OH oder ein Alkoholatrest mit 1 bis 10 C-Atomen, bedeuten.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Aluminiumorganyl, Aluminiumtrialkyle verwendet werden.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Aluminiumorganyl zu quartärer Ammoniumverbindung, gerechnet als Aluminiumatome zu Stickstoffatome, 1,5:1 bis 100:1 beträgt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst die quartäre Ammoniumverbindung und danach das Aluminiumorganyl zufügt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Copolymeren um Blockcopolymere handelt, wobei durch sequentielle Polymerisation zunächst das Comonomer zu einem Polymerblock B polymerisiert wird, und danach das Oxiran zu einem Polyoxiranblock A polymerisiert wird.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Polymerisation des Polymerblocks B eine Alkalimetallverbindung mitverwendet wird.
10. Homopolymere aus Oxiranen, oder Copolymere aus Oxiranen und Comonomeren, oder deren Mischungen, erhältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.

11. Copolymere nach Anspruch 10, wobei es sich um Blockcopolymere handelt.

5

12. Verwendung der Homopolymere oder Copolymere gemäß den Ansprüchen 10 bis 11 zur Herstellung von Formkörpern, Folien, Fasern und Schäumen.

13. Formkörper, Folien, Fasern und Schäume aus den Homopolymeren oder Copolymeren gemäß den Ansprüchen 10 bis 11.

10

Verfahren zur anionischen Polymerisation von Oxiranen

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Homopolymeren aus Oxiranen, oder von Copolymeren aus Oxiranen und Comonomeren, durch anionische Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart einer quartären Ammoniumverbindung und eines einkernigen Aluminiumorganyls polymerisiert.
- 10 Weiterhin betrifft die Erfindung die nach dem Verfahren erhältlichen Homopolymere aus Oxiranen, und Copolymere (auch Blockcopolymere) aus Oxiranen und Comonomeren, die Verwendung der Homopolymere oder Copolymere zur Herstellung von Formkörpern, Folien, Fasern und Schäumen, sowie schließlich die Formkörper, Folien, Fasern und Schäume aus den Homopolymeren oder Copolymeren.
- 15 Unter Oxiranen sollen Epoxide einfacher Struktur verstanden werden, beispielsweise Ethylenoxid (EO), auch als Oxiran bezeichnet, und Propylenoxid (PO) auch als Methyloxiran bezeichnet. Siehe auch CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0, Thieme Verlag Stuttgart, 1995 (nachfolgend als Römpp zitiert), Stichwort „Oxirane“. Als Oxiran-
- 20 Polymere sind insbesondere Polyethylenoxid (PEO) und Polypropylenoxid (PPO) zu nennen.
- PO- und EO-Polymere können u.a. auch durch anionische Polymerisation hergestellt werden. Dazu geeignete Initiatorsysteme enthalten beispielsweise Aluminiumporphyrine als Initiator und voluminöse Lewis-Säuren wie Isobutylaluminium-bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolat) (= iBu-Al-(BHT)₂, BHT = Butylhydroxytoluol) als Coinitiator. Jedoch sind die erhaltenen Polymere aufgrund geringer Molekulargewichte, ausgeprägter Eigenfarbe und des teuren Initiatorsystems nicht marktfähig.
- 25 Homopolymerisationen von PO mit alternativen Initiatorsystemen werden in folgenden Schriften beschrieben:
- 30 Ding et al. lehren in Eur. Pol. J. 1991, 27, 891-894 und Eur. Pol. J, 1991, 27, 895-899 die anionische Polymerisation von PO mittels 1-Methoxy-2-propanol-Kaliumsalz und einem Kronenether wie 18-Krone-6. Die erhaltenen PO-Homopolymere hatten zahlen-
- 35 mittlere Molekulargewichte von ca. 3000 bis 13000.
- Die JP-A 2000/086755 offenbart eine Initiatorzusammensetzung aus einem Alkalimetallalkoxid (z.B. Kalium-tert-butanolat) oder einem Alkalimetallhydroxid, einer organischen Lewis-Säure, z.B. CH₃-Al-(BHT)₂, und einem Kronenether, z.B. 18-Krone-6. Bei
- 40 48 Stunden Reaktionszeit betragen die zahlenmittleren Molekulargewichte (Mn) des PPO maximal etwa 8000.

Die JP-A 2000/256457 lehrt eine ähnliche Initiatorzusammensetzung aus einem Alkalimetallalkoxid bzw. -hydroxid, einem Kronenether, und speziellen organischen Lewis-Säuren, die direkte Metall-Kohlenstoff-Bindungen ohne Sauerstoffbrücken aufweisen. Die zahlenmittleren Molekulargewichte des PPO liegen nach 5 bis 25 Stunden Reaktionszeit bei maximal etwa 10000.

In der JP-A 2002/128886 wird eine ähnliche Initiatorzusammensetzung aus einem Alkalimetallalkoxid oder -hydroxid, einem Kronenether, einer Trialkylaluminiumverbindung und einem Polyetherpolyol offenbart. Nach 3 bzw. 6 Tagen Polymerisationszeit betragen die zahlenmittleren Molekulargewichte des PPO ca. 25000 bzw. ca. 18000.

Verwendet man neben dem Oxiran ein weiteres, anionisch polymerisierbares Monomer wie z.B. Styrol, so lassen sich auch Oxiran-Copolymere herstellen, insbesondere Blockcopolymere. Quirk et al. beschreiben in Macromol. Chem. Phys. 2000, 201, 1395-1404 auf S. 1396-1397 die Herstellung von Polystyrol-PO-Blockcopolymeren, wobei zunächst Styrol mittels sec-Butyllithium anionisch polymerisiert wird. Der Polystyrolblock wird danach mit EO funktionalisiert, und schließlich aus PO in Gegenwart von Kalium-tert-amylat und Dimethylsulfoxid (DMSO) ein PPO-Block anpolymerisiert. Die Reaktionszeit beträgt 7 Tage und das zahlenmittlere Molekulargewicht des Blockcopolymeren etwa 5000.

Quirk et al. lehren in Polym. Int. 1996, 39, 3-10 die Herstellung von Polystyrol-EO-Blockcopolymeren nach einem ähnlichen Verfahren, wobei als Kaliumsalz Kalium-tert-butanolat, K-tert-amylat oder Kalium-di-tert-2,6-phenolat verwendet werden. Nach 1 bis 6 Tagen Reaktionszeit wurden Blockcopolymere mit zahlenmittleren Molekulargewichten von maximal 19000 erhalten.

Die beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Homo- oder Copolymeren des PO bzw. EO weisen entweder sehr lange Polymerisationszeiten auf (mehrere Tage), und/oder die erhaltenen Molekulargewichte sind unbefriedigend gering. Aus diesen Gründen sind sie unwirtschaftlich.

Ihara et al. lehren in Macromolecules 2002, 35 Nr. 11, 4223-4225, dass sich zwar tert-Butylacrylat in Gegenwart eines Initiatorsystems aus Kalium-tert-butylat und Trialkylaluminiumverbindungen wie Triisobutylaluminium (TIBA), anionisch zum Homopolymer polymerisieren lässt, nicht jedoch n-Butylacrylat und Methylmethacrylat (MMA). Allerdings kann an einen Poly-tert-butylacrylat-Block ein Poly-MMA-Block anpolymerisiert werden. Oxirane als Monomere werden nicht erwähnt.

Braune und Okuda beschreiben in Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42 No. 1, 64-68 die Polymerisation von PO mit Mischungen spezieller Aluminiumkomplexe. In einer mehrstufigen Synthese werden zunächst zweikernige – d.h. zwei Al-Atome pro Molekül ent-

haltende – neutrale Aluminiumkomplexe $[\text{Al}(\text{L})\text{Cl}]_2$ und $[\text{Al}(\text{L})\text{OiPr}]_2$ hergestellt und isoliert. Diese zweikernigen Komplexe werden mit $\text{NEt}_4\text{-Cl}$ oder $\text{NEt}_4\text{-OiPr}$ zu anionischen Komplexen $[\text{NEt}_4][\text{Al}(\text{L})\text{Cl}_2]$ bzw. $[\text{NEt}_4][\text{Al}(\text{L})(\text{OiPr})_2]$ umgesetzt, die ebenfalls isoliert werden. Dabei ist L gleich 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol) oder 2,2'-Methylenbis[4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)phenol], OiPr gleich Isopropanolat und Et gleich Ethyl. Es wird beschrieben, dass PO nur polymerisiert werden kann, wenn die neutralen (zweikernigen) und anionischen Komplexe zusammen verwendet werden. Die Herstellung und Isolierung der genannten Komplexverbindungen ist kompliziert und aufwändig, und nach 3 Stunden Reaktionszeit beträgt das zahlenmittlere Molekulargewicht des PPO nur etwa 1100 bis maximal 3600.

Die ältere, nicht vorveröffentlichte Anmeldung DE-Aktenzeichen 10323047.5 vom 20.05.03 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Oxiran-Homo- oder -copolymeren durch anionische Polymerisation mittels einer Alkalimetallverbindung und eines Aluminiumorganyls, jedoch ohne Kronenether oder Kryptanden.

Es bestand die Aufgabe, den geschilderten Nachteilen abzuweichen. Insbesondere bestand die Aufgabe, ein alternatives Verfahren zur Polymerisation von Oxiranen bereitzustellen. Das Verfahren sollte gegenüber den bekannten Verfahren ökonomische Vorteile bieten.

Die Polymerisationszeiten sollten deutlich kürzer sein als bei den Verfahren des Standes der Technik, wobei eine maximale Polymerisationszeit von 48 Stunden angestrebt wurde. Dabei sollte die kürzere Dauer nicht zu Lasten des erzielten Molekulargewichts gehen. Weiterhin sollten sich mit dem Verfahren Polyoxirane mit höheren Molekulargewichten, verglichen mit dem Stand der Technik, erzielen lassen.

Außerdem bestand die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem sich sowohl Homopolymere als auch Copolymere herstellen lassen. Oxirane sind sehr reaktive Verbindungen, und das Verfahren sollte eine verbesserte Kontrolle und einfachere Steuerung der Oxiranpolymerisation ermöglichen.

Schließlich sollte das Verfahren weniger kompliziert sein als die Verfahren des Standes der Technik, insbesondere mit weniger Reagenzien auskommen. Insbesondere sollten die verwendeten Initiatoren, bzw. Initiatorsysteme und deren Komponenten, einfacher sein als diejenigen des Standes der Technik, und sich auf einfache Weise herstellen lassen.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden, sowie die genannten Homo- und Copolymere, ihre genannte Verwendung, sowie die genannten Formkörper, Folien, Fasern und Schäume. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden durch anionische Polymerisation Oxirane zu Homopolymeren, oder Oxirane und Comonomere zu Copolymeren, polymerisiert. Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart einer quartären Ammoniumverbindung und eines einkernigen Aluminiumorganyls.

Als Oxirane sind alle Epoxide einfacher Struktur (d.h. ohne kondensierte Ringsysteme) geeignet. Bevorzugt sind die Oxirane ausgewählt aus Propylenoxid (PO), Ethylenoxid (EO) oder deren Mischungen.

10

Verwendet man mehrere Oxirane gemeinsam, beispielsweise PO und EO, so erhält man PO-EO-Copolymere. Es wurde gefunden, dass PO/EO-Gemische in ähnlicher Weise polymerisieren wie reines PO. Aufgrund dieses ähnlichen Polymerisationsverhaltens kann man einen Teil des PO durch EO ersetzen, ohne die Polymerisationsbedingungen (Verfahrensparameter) wesentlich ändern zu müssen. Dies bringt wirtschaftliche Vorteile, da aufwändige Verfahrensanpassungen entfallen. Außerdem ist EO in der Regel preiswerter als PO.

Geeignete Gemische von PO und EO weisen üblicherweise einen EO-Anteil von 0,1 bis 99,9, insbesondere 10 bis 90 und besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-% auf, bezogen auf das Gemisch.

Zur Herstellung der Copolymere kommen als Comonomere alle anionisch polymerisierbaren Monomere in Betracht, insbesondere Styrolmonomere und Dienmonomere. Als Styrolmonomere sind alle vinylaromatischen Monomere geeignet, beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Ethylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinylstyrol, Vinyltoluol, 1,2-Diphenylethylen, 1,1-Diphenylethylen oder deren Mischungen. Als Dienmonomere kommen alle polymerisierbaren Diene in Betracht, insbesondere 1,3-Butadien (kurz: Butadien), 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien, 2,3-Dimethylbutadien, Isopren, Piperilen oder Mischungen davon.

Bevorzugt sind die Comonomere ausgewählt aus Styrol, α -Methylstyrol, Butadien, Isopren oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt ist Styrol.

Sofern Comonomere mitverwendet werden, d.h. sofern Copolymere hergestellt werden, beträgt der Anteil der Comonomeren 0,1 bis 99,9, bevorzugt 0,1 bis 80 und insbesondere 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge. Weitere Angaben zu den Copolymeren, insbesondere Blockcopolymeren, werden weiter unten gemacht.

40

5

Unter quartären Ammoniumverbindungen werden Ammoniumverbindungen verstanden, bei denen alle vier H-Atome des NH_4^+ -Ions durch organische Reste R ersetzt sind. Sie weisen bevorzugt die allgemeine Formel I



auf, wobei die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können. Formel I kann vereinfachend auch als Formel Ia



geschrieben werden. Es bedeuten

15 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , bzw. R: gleiche oder verschiedene Alkylreste, Arylreste oder Alkylarylreste mit 1 bis 20 C-Atomen, die unsubstituiert oder substituiert sein können, und die O, S, N, P, Si, Halogen oder andere Heteroatome enthalten können, und

20 X: ein anorganischer oder organischer Rest, beispielsweise eine anorganische Gruppierung wie Halogen, Cyanid, Hydroxid oder Hydrogencarbonat, oder eine organische Gruppierung wie Alkoholat (Alkoxid), Amin bzw. Alkylamin, oder Carbonsäurereste wie Formiat, Acetat oder Propionat.

25 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , bzw. R, gleiches oder verschiedenes Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen, und X Halogen, OH oder ein Alkoholatrest mit 1 bis 10 C-Atomen. Besonders bevorzugt steht R für gleiche Reste, also $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4$. Besonders bevorzugt ist R gleich Ethyl (Et) oder n-Butyl (nBu), und X ist besonders bevorzugt Cl, OH, Acetat oder Isopropanolat (OiPr).

30 Besonders bevorzugte quartäre Ammoniumverbindungen sind Tetraethylammoniumisopropanolat $\text{NEt}_4\text{-OiPr}$, Tetra-n-butylammoniumisopropanolat $\text{NnBu}_4\text{-OiPr}$, Tetra-n-butylammoniumchlorid $\text{NnBu}_4\text{-Cl}$, Tetra-n-butylammoniumhydroxid $\text{NnBu}_4\text{-OH}$, und Tetra-n-butylammoniumacetat $\text{NnBu}_4\text{-OOC(CH}_3\text{)}$.

35 Die quartären Ammoniumverbindungen sind im Handel erhältlich, oder können auf einfache, an sich bekannte Weise hergestellt werden. So lassen sich beispielsweise die Isopropanolate aus den entsprechenden handelsüblichen Halogeniden durch Umsetzung mit Isopropanol herstellen.

40 Die benötigte Menge an quartärer Ammoniumverbindung richtet sich u.a. nach dem gewünschten Molekulargewicht (Molmasse) des Polymeren, das hergestellt werden

soll, nach Art und Menge des verwendeten Aluminiumorganyls und ggf. Coinitiators (siehe unten) und nach der Polymerisationstemperatur. In der Regel verwendet man 0,001 bis 10, bevorzugt 0,01 bis 1 und besonders bevorzugt 0,02 bis 0,2 Mol-% quartäre Ammoniumverbindung, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

Bezüglich der Aluminiumorganyle besteht die Vorstellung, dass sie als Aktivator für das Monomer Oxiran wirken. Das Aluminiumorganyl tritt möglicherweise in Wechselwirkung mit dessen Epoxidgruppe, öffnet den Epoxidring und ermöglicht auf diese Weise die Polymerisation des Oxirans. Dieser angenommene Mechanismus unterscheidet sich grundlegend von dem der anionischen Polymerisation von Styrol oder Butadien, bei der das Aluminiumorganyl als sog. „Retarder“ die Polymerisationsgeschwindigkeit verringert.

Als Organyle werden die metallorganischen Verbindungen eines Metalls mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff σ -Bindung verstanden, insbesondere die Alkyl- oder Arylverbindungen. Daneben können die Metallorganyle noch Wasserstoff, Halogen oder über Heteroatome gebundene organische Reste, wie Alkoholate oder Phenolate, am Metall enthalten. Letztere sind beispielsweise durch ganze oder teilweise Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse erhältlich.

Erfindungsgemäß werden einkernige Aluminiumorganyle verwendet, also solche, die pro Molekül (Formeleinheit) ein Aluminiumatom enthalten, im Unterschied zu mehrkernigen Organylen, die zwei oder mehr Aluminiumatome im Molekül aufweisen. Nicht erfindungsgemäße, zweikernige Aluminiumorganyle werden beispielsweise im genannten Stand der Technik von Braune und Okuda verwendet.

Als Aluminiumorganyle können insbesondere solche der Formel $R_3\text{-Al}$ verwendet werden, wobei die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_{1-20} -Alkyl, C_{6-20} -Aryl oder C_{7-20} -Arylalkyl bedeuten. Bevorzugt werden als Aluminiumorganyl, Aluminiumtrialkyle verwendet.

Die Alkylreste können gleich sein, z.B. Trimethylaluminium (TMA), Triethylaluminium (TEA), Tri-iso-butylaluminium (TIBA), Tri-n-butylaluminium, Tri-iso-propylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, oder verschieden, z.B. Ethyl-di-iso-butyl-aluminium. Ebenso kann man Aluminiumdialkyle wie Di-isobutylaluminiumhydrid (DiBAH) verwenden. Besonders bevorzugt verwendet man als Aluminiumorganyl TEA oder TIBA, ganz besonders bevorzugt TIBA.

Als Aluminiumorganyle können auch solche verwendet werden, die durch teilweise oder vollständige Umsetzung von Alkyl-, Arylalkyl- oder Arylaluminiumverbindungen mit Wasser (Hydrolyse), Alkoholen (Alkoholyse), Aminen (Aminolyse) oder Sauerstoff (O-

oxidation) gebildet werden, oder die Alkoholat-, Thiolat-, Amid-, Imid- oder Phosphit-Gruppen tragen. Durch Hydrolyse werden Aluminoxane erhalten. Geeignete Aluminoxane sind z.B. Methylaluminoxan, isobutyliertes Methylaluminoxan oder Isobutylaluminoxan.

5

Alkoholyse ergibt Aluminiumalkoholate, auch als Aluminiumalkoxide bezeichnet (z.B. ...propanolat = ...propoxid). Geeignete Alkoholate sind beispielsweise Dimethylaluminium-ethanolat, Diethylaluminium-ethanolat, Dimethylaluminium-iso-propanolat, Dimethylaluminium-n-butanolat, Diisobutylaluminium-ethanolat, Di-iso-butylaluminium-iso-propanolat, Di-iso-butylaluminium-n-butanolat. Geeignete Alkoholate sind außerdem solche des 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenols, auch als Butylhydroxytoluol (BHT) bezeichnet, beispielsweise Methylaluminium-bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolat) (= Me-Al-(BHT)₂), Isobutylaluminium-bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolat) (= iBu-Al-(BHT)₂), und Diisobutylaluminium-(2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenolat) (= (iBu)₂-Al-BHT, CAS-Nr. 56252-56-3).

10

15

Ein geeignetes Aluminiumamid ist z.B. Diethylaluminium-(N,N-dibutylamid). Oxidation ergibt Aluminiumoxide wie etwa Bis(diisobutyl)aluminiumoxid.

20

In Abhängigkeit vom molaren Verhältnis von Aluminiumalkyl $R_3\text{-Al}$ zum Alkohol $R'\text{OH}$ werden bei der Alkoholyse eine, zwei oder alle drei Alkylgruppen des Aluminiumalkyls durch eine Alkoholatgruppe (Alkoxidgruppe) ersetzt. Es können auch Gemische verschiedener Alkoholate $R_2\text{-Al-OR}'$, $R\text{-Al-(OR}')$ ₂ und $\text{Al-(OR}')$ ₃ entstehen. Gleiches gilt sinngemäß für Aluminiumaryle bzw. Arylalkyle, und für andere Reaktionspartner als Alkohol. So entstehen z.B. bei Umsetzung zweier verschiedener Aluminiumalkyle $R_3\text{-Al}$ und $R'_3\text{-Al}$ sowohl Verbindungen $R_2\text{-Al-R}'$ als auch $R\text{-Al-R}'$.

25

30

Durch Umsetzung von Aluminiumalkylen mit mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise Dialkoholen sind Alkoholate mit mehreren Al-Atomen erhältlich. So erhält man durch Umsetzung von TIBA mit 1,4-Butandiol (HO-nBu-OH) ein Aluminiumalkoholat $\text{iBu-Al-O-nBu-O-Al-iBu}$, das bevorzugt verwendet werden kann.

Es bedeuten Me Methyl, nBu n-Butyl, iBu iso-Butyl.

35

Die benötigte Menge an Aluminiumorganyl richtet sich u.a. nach Art und Menge des verwendeten Monomeren, nach dem gewünschten Molekulargewicht (Molmasse) des Polymeren, das hergestellt werden soll, nach Art und Menge der verwendeten quartären Ammoniumverbindung und ggf. Coinitiator (siehe unten) und nach der Polymerisationstemperatur. In der Regel verwendet man 0,01 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 1 Mol-% Aluminiumorganyl, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

40

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass auch Mischungen verschiedener quartärer Ammoniumverbindungen bzw. Aluminiumorganyle verwendet werden können.

Das molare Verhältnis von quartärer Ammoniumverbindung zu Aluminiumorganyl kann in weiten Grenzen variieren. Es richtet sich z.B. nach Polymerisationsgeschwindigkeit, der Polymerisationstemperatur, der Art und Menge (Konzentration) der eingesetzten Monomeren, und dem gewünschten Molekulargewicht des Polymeren. Bevorzugt wählt man die Mengen an quartärer Ammoniumverbindung und Aluminiumorganyl derart, dass in der Reaktionsmischung pro ein Mol Ammoniumverbindung 1,5 bis 100 mol Aluminium vorliegen, d.h. bevorzugt beträgt das Molverhältnis von Aluminiumorganyl zu quartärer Ammoniumverbindung, gerechnet als Aluminiumatome zu Ammonium-Stickstoffatome, 1,5:1 bis 100:1. Besonders bevorzugt liegt das Molverhältnis von Aluminiumorganyl zu Ammoniumverbindung bei 2:1 bis 50:1, insbesondere 4:1 bis 10:1. Beispielsweise kann man bei einem Verhältnis von etwa 5:1 arbeiten.

In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man zusätzlich zu der quatemären Ammoniumverbindung und dem Aluminiumorganyl, einen Coinitiator. Dies kann beispielsweise dann vorteilhaft sein, wenn als Aluminiumorganyl eine Trialkylaluminiumverbindung wie TIBA oder TEA verwendet wird. Der Coinitiator aktiviert vermutlich die quartäre Ammoniumverbindung.

Als Coinitiatoren eignen sich bevorzugt Aluminiumorganyle, wie sie bereits beschrieben wurden, z.B. solche der Formel $R^1R^2R^3Al$, wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_{1-20} -Alkyl, C_{6-20} -Aryl oder C_{7-20} -Arylalkyl bedeuten. Dabei können mindestens zwei der Reste R^1 , R^2 und R^3 voneinander verschieden sein. Geeignet sind beispielsweise Alkylaluminiumhydride $R-Al-H_2$ und R_2-Al-H , z.B. Diisobutylaluminiumhydrid iBu_2-Al-H , sowie die bereits genannten Verbindungen $Me-Al-(BHT)_2$, ($= iBu-Al-(BHT)_2$), und $(iBu)_2-Al-BHT$, CAS-Nr. 56252-56-3. Weiterhin kann man auch Alkylaluminiumhalogenide $R-Al-Hal_2$ und $R_2-Al-Hal$ ($Hal = Halogen$), z.B. Diethylaluminiumchlorid $Et_2-Al-Cl$, verwenden. Auch Aluminiumorganyle mit drei identischen, heteroatomhaltigen Resten, z.B. Aluminiumtrialkolate wie Aluminium-tri-n-butanolat $(nBuO)_3-Al$, sind geeignet.

Ein Coinitiator kann mitverwendet werden, muss jedoch nicht. Falls er mitverwendet wird, richtet sich die benötigte Menge u.a. nach dem gewünschten Molekulargewicht (Molmasse) des Polymeren, das hergestellt werden soll, nach Art und Menge des verwendeten Aluminiumorganyls und der quartären Ammoniumverbindung, und nach der Polymerisationstemperatur. In der Regel verwendet man 0,005 bis 10, bevorzugt 0,01 bis 10 und besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Mol-% Coinitiator, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

- Das molare Verhältnis von quartärer Ammoniumverbindung zu Coinitiator, falls letzterer mitverwendet wird, kann variieren. Es richtet sich z.B. nach Polymerisationsgeschwindigkeit, der Polymerisationstemperatur, der Art und Menge (Konzentration) der eingesetzten Monomeren, und dem gewünschten Molekulargewicht des Polymeren.
- 5 Bevorzugt wählt man die Mengen an Coinitiator derart, dass in der Reaktionsmischung pro ein Mol Ammoniumverbindung 0,01 bis 10 mol Coinitiator vorliegen, d.h. bevorzugt beträgt das Molverhältnis von Coinitiator zu quartärer Ammoniumverbindung, gerechnet als Aluminiumatome zu Stickstoffatome, 0,01 : 1 bis 10 : 1. Besonders bevorzugt liegt das Molverhältnis Coinitiator zu Ammoniumverbindung bei 0,1 : 1 bis 5 : 1, insbesondere 0,5 : 1 bis 2 : 1. Beispielsweise kann man bei einem Verhältnis von etwa 1:1
- 10 arbeiten.

- Man kann quartäre Ammoniumverbindung, Aluminiumorganyl und ggf. den Coinitiator als solche zugeben, oder - bevorzugt - gelöst bzw. dispergiert (emulgiert oder suspendiert) in einem Lösungsmittel bzw. Dispersionsmittel. Dabei kann - muss jedoch nicht - dieses Lösungs- bzw. Dispersionsmittel identisch sein mit dem bei der Polymerisation verwendeten Lösungsmittel, siehe unten.
- 15

- Die Zugabe von Ammoniumverbindung, Aluminiumorganyl und ggf. Coinitiator kann sowohl zeitlich als auch räumlich betrachtet gemeinsam oder getrennt voneinander, diskontinuierlich auf einmal oder in mehreren Portionen, oder auch kontinuierlich, erfolgen. Bevorzugt ist die getrennte Zugabe.
- 20

- Der Coinitiator wird bevorzugt zusammen mit oder nach der quartären Ammoniumverbindung, und vor dem Aluminiumorganyl zugefügt bzw. bevor man die Hauptmenge des Aluminiumorganyls zufügt). Es wird angenommen, dass er die quartäre Ammoniumverbindung aktiviert.
- 25

- In einer bevorzugten Ausführungsform ohne Coinitiator ist die Zugabereihenfolge 1) Monomer, 2) quartäre Ammoniumverbindung, 3) Aluminiumorganyl. D.h. man fügt der Reaktionsmischung enthaltend die Oxiranmonomeren und ggf. Comonomeren, zunächst die quartäre Ammoniumverbindung, und danach das Aluminiumorganyl, hinzu. Man kann auch 1) und 2) vertauschen, also Ammoniumverbindung vorlegen und Monomer zufügen, solange nur das Aluminiumorganyl nach der Ammoniumverbindung
- 30
- 35 zugegeben wird.

- Sofern ein Coinitiator mitverwendet wird, ist die Zugabereihenfolge bevorzugt 1) Ammoniumverbindung + Coinitiator, 2) Monomer, 3) Aluminiumorganyl. D.h. man legt bevorzugt eine Mischung von quartärer Ammoniumverbindung und Coinitiator vor, gibt das bzw. die Monomeren hinzu und fügt danach das Aluminiumorganyl hinzu. Man kann auch 1) und 2) vertauschen, also Monomer vorlegen und Ammoniumverbindung und Coinitiator zufügen. Zur Bereitung der Mischung von Ammoniumverbindung und
- 40

Coinitiator kann man z.B. beide Komponenten zusammen vorlegen, oder zunächst die Ammoniumverbindung vorlegen und den Coinitiator zufügen.

- 5 Demnach fügt man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt zunächst die quartäre Ammoniumverbindung und danach das Aluminiumorganyl hinzu.

- 10 Bei der Polymerisation können Aminverbindungen mitverwendet werden, die das Alkalimetallatom durch Chelatbildung komplexieren. In Betracht kommen insbesondere tertiäre Aminverbindungen wie N,N,N',N'-Tetramethylmethyldiamin (TMMDA), N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA), N,N,N',N'-Tetramethylpropyldiamin (TMPDA), N,N,N',N'-Tetramethylhexendiamin (TMHDA) und andere N,N,N',N'-Tetraalkyldiamine, sowie Diazabicyclo[2,2,2]octan (DABCO). Außerdem sind auch Amine wie Pentamethyldiethylentriamin geeignet.

- 15 Bevorzugt werden bei der Polymerisation keine Kronenether und keine Kryptanden. Unter Kronenethern sind planar gebaute, makrocyclische Polyether zu verstehen. Ihre Sauerstoffatome sind beispielsweise durch Ethylenbrücken verbunden. Zu Kronenethern zählen auch solche, deren Sauerstoffatome ganz oder teilweise durch Heteroatome wie N, P oder S ersetzt sind, und Spheranden, d.h. isocyclische Kohlenstoff-
- 20 Ringe, die -OH oder andere polare Gruppen tragen, welche alle gleichgerichtet in das Innere eines Hohlraumes zeigen. Unter Kryptanden werden makropolycyclische, mit den Kronenethern verwandte Azapolyether verstanden, in denen zwei Brückenkopf-Stickstoffatome durch ein oder mehrere Sauerstoffatome enthaltende Brücken verbunden sind. Näheres siehe Römpf, Stichworte „Kronenether“ und „Kryptanden“. Insbesondere werden Kronenether bzw. Kryptanden weder als Reagenz noch als Begleit-
- 25 stoff (z.B. Lösungsmittel) verwendet.

- 30 Durch den Verzicht auf diese (teuren) Verbindungen ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur einfacher als die Verfahren des Standes der Technik, sondern auch wirtschaftlicher zu betreiben.

- 35 Die Polymerisation kann in Abwesenheit oder – bevorzugt – in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Bevorzugt ist das verwendete Lösungsmittel unpolare und enthält keine Sauerstoffatome oder andere die Polarität erhöhende Heteroatome. Die Polymerisation erfolgt besonders bevorzugt in einem aliphatischen, isocyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Cumol, Hexan, Heptan, Octan oder Cyclohexan. Bevorzugt werden Lösungsmittel mit einem Siedepunkt oberhalb 70°C verwendet. Besonders bevorzugt wird Heptan, Toluol oder Cyclohexan verwendet.

- 40 Nach Beendigung der Polymerisation, d.h. nach Verbrauch der Monomeren, wird die Polymerisation abgebrochen. Während und auch nach Beendigung der Polymerisation,

d.h. auch nachdem die Monomere verbraucht sind, liegen in der Reaktionsmischung „lebende“ Polymerketten vor, d.h. bei erneuter Monomerzugabe springt die Polymerisationsreaktion sofort wieder an, ohne dass erneut Polymerisationsinitiator zugegeben werden muss. Durch Zugabe eines Kettenabbruchmittels, wird die Reaktion schließlich
5 abgebrochen. Dabei terminiert das Abbruchmittel die lebenden Polymerkettenenden irreversibel.

Als Abbruchmittel kommen alle protonenaktiven Substanzen, und Lewis-Säuren, in Betracht. Geeignet sind beispielsweise Wasser, sowie C₁-C₁₀-Alkohole wie Methanol,
10 Ethanol, Isopropanol, n-Propanol und die Butanole. Ebenfalls geeignet sind aliphatische und aromatische Carbonsäuren wie 2-Ethylhexansäure, sowie Phenole. Auch anorganische Säuren wie Kohlensäure (Lösung von CO₂ in Wasser) und Borsäure können verwendet werden. Bevorzugt wird als Abbruchmittel Ethanol verwendet.

15 Die erhaltene Reaktionsmischung kann danach, falls gewünscht, in an sich bekannter Weise auf das Polymere aufgearbeitet werden, z.B. mittels Entgasung in einem Entgasungsextruder oder Verdampfer. Durch die Entgasung werden Restmonomere und gebildete Oligomere, sowie bei der Polymerisation verwendete flüchtige Hilfs- und Begleitstoffe sowie insbesondere das Lösungsmittel, abgetrennt.

20 Die sonstigen Polymerisationsbedingungen wie Druck und Temperatur richten sich u.a. nach der Reaktivität und Konzentration der Monomere, den verwendeten Ammonium- und Aluminiumverbindungen und ihren Konzentrationen. Üblicherweise arbeitet man bei 0,1 bis 50, insbesondere 0,5 bis 10 bar Absolutdruck, und bei -50 bis 200, insbe-
25 sondere -30 bis 100 und besonders bevorzugt -10 bis 80°C Reaktionstemperatur. Tiefe Temperaturen ermöglichen eine bessere Kontrolle der Reaktion, jedoch ist die Polymerisationszeit länger. Die Polymerisationsdauer beträgt üblicherweise 5 min bis 48 Stunden, insbesondere 10 min bis 12 Stunden.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Polymere kann diskontinuierlich oder kontinuierlich, in jedem üblichen Behälter bzw. Reaktor durchgeführt werden, wobei es grundsätzlich möglich ist, rückvermischende oder nicht rückvermischende Reaktoren (d.h. Reaktoren mit Rührkessel- oder Rohrreaktor-Verhalten) zu verwenden. Das Verfahren führt je nach Wahl der Alkalimetallverbindung und des Aluminiumorganyls,
35 deren Konzentrationen, des speziell angewandten Verfahrensablaufs (z.B. Zugabereihenfolge) und anderer Parameter, wie Polymerisationsdauer und -temperatur und evtl. Temperaturverlauf, zu Polymerisaten unterschiedlichen Molekulargewichts. Geeignet sind zum Beispiel Rührkessel, Turmreaktoren, Schlaufenreaktoren sowie Rohrreaktoren oder Rohrbündelreaktoren mit oder ohne Einbauten. Einbauten können statische
40 oder bewegliche Einbauten sein.

Neben dem vorstehend beschriebenen Verfahren zur Polymerisation betrifft die Erfindung ebenso die nach dem Polymerisationsverfahren erhältlichen Polymere, d.h. Homopolymere aus Oxiranen, oder Copolymere aus Oxiranen und Comonomeren, oder deren Mischungen.

5

Solche Oxiran-Homopolymere sind insbesondere Polyethylenoxid und Polypropylenoxid. Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n des erhaltenen Polyethylenoxids (PEO) bzw. Polypropylenoxids (PPO) beträgt jeweils bevorzugt 1000 bis 1.000.000, insbesondere 5000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 10.000 bis 200.000 g/mol.

10

Die erhaltenen Copolymere können statistisch aufgebaut sein, d.h. die Abfolge der Monomereinheiten im Copolymer ist rein statistisch, oder alternierend (abwechselnd Oxiran- und Comonomereinheiten). Sie können ebenso eine tapered-Struktur aufweisen. Tapered bedeutet, dass entlang der Polymerkette ein Gradient von Oxiran-reich nach Oxiran-arm oder umgekehrt vorliegt.

15

Bevorzugt jedoch weisen die Copolymere Blockstruktur auf; es handelt sich also um Blockcopolymere. Bevorzugt sind die Blockcopolymere aufgebaut aus mindestens einem Block aus dem oder den Oxiranen, und mindestens einem Block aus dem oder den Comonomeren. Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere können z.B. lineare Zweiblock-Copolymere A-B oder Dreiblock-Copolymere B-A-B bzw. A-B-A sein. Dabei steht A für den Polyoxiran-Block und B für den Block aus Comonomer(en). Für Styrol als bevorzugtes Comonomer ist B demnach ein Polystyrolblock.

20

25

Die Blockstruktur entsteht im wesentlichen dadurch, dass man zunächst das Comonomer alleine anionisch polymerisiert, wodurch ein „lebender“ Block aus dem Comonomeren entsteht. Nach Verbrauch des Comonomeren wechselt man das Monomere, indem man monomeres Oxiran zufügt und anionisch zu einem Oxiranblock polymerisiert, d.h. an den lebenden Comonomerblock wird ein Polyoxiranblock anpolymerisiert. Beispielsweise kann man zunächst Styrol alleine zu einem Polystyrolblock PS polymerisieren. Nach Verbrauch des Styrols erfolgt der Monomerwechsel, indem man Propylenoxid zufügt, das dann zum Polypropylenoxid-Block PPO polymerisiert wird. Als Ergebnis dieser sog. sequentiellen Polymerisation erhält man ein Zweiblockpolymer B-A, z.B. PS-PPO.

30

35

Man kann ebenso zunächst den Polyoxiranblock A herstellen, und danach den Block B aus dem oder den Comonomeren anpolymerisieren. Jedoch wird bevorzugt zunächst der Comonomerblock B und danach der Polyoxiranblock A polymerisiert, beispielsweise zuerst der Polystyrolblock und danach der PPO-Block.

40

Gegenstand der Erfindung ist demnach auch ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Copolymeren um Blockcopolymere handelt, wobei durch sequen-

tielle Polymerisation zunächst das Comonomer zu einem Polymerblock B polymerisiert wird, und danach das Oxiran zu einem Polyoxiranblock A polymerisiert wird

5 Aus den Zweiblockpolymeren können durch Kopplung mit einem weiteren lebenden Polymerblock Dreiblockcopolymere hergestellt werden. Dazu wird zunächst ein lebender Polymerblock separat hergestellt und danach mit einem Kopplungsmittel (siehe unten) an das Zweiblockcopolymer gekoppelt. Dreiblockcopolymere können auch mittels eines telechelen Mittelblocks hergestellt werden. So kann man an einen telechelen Polystyrolblock zwei endständige PPO-Blöcke anpolymerisieren, wodurch ein
10 Dreiblockcopolymer PPO-PS-PPO entsteht. Bei den Dreiblockcopolymeren können die beiden Comonomerblöcke (z.B. Polystyrolblöcke) gleich groß (gleiches Molekulargewicht, also symmetrischer Aufbau) oder verschieden groß (unterschiedliches Molekulargewicht also asymmetrischer Aufbau) sein. Die Blockgrößen hängen beispielsweise ab von den verwendeten Monomermengen und den Polymerisationsbedingungen.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Herstellung der Blockcopolymere eine Alkalimetallverbindung mitverwendet. Sie wirkt als Polymerisationsinitiator. Geeignete Alkalimetallverbindungen sind insbesondere Alkalimetallorganyle oder Alkalimetallhydride oder deren Mischungen. Als Alkalimetallorganyle verwendet man z.B. mono-, bi- oder multifunktionellen Alkalimetallalkyle, -aryle oder -aralkyle, insbesondere lithiumorganische Verbindungen wie Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Phenyl-, Diphenylhexyl-, Hexamethylen-di-, Butadienyl-, Isoprenyl-, Polystyryl-
20 lithium oder die multifunktionellen Verbindungen 1,4-Dilithiobutan, 1,4-Dilithio-2-buten oder 1,4-Dilithiobenzol. Bevorzugt verwendet man sec.-Butyllithium. Geeignete Alkalimetallhydride sind z.B. Lithiumhydrid, Natriumhydrid oder Kaliumhydrid.

30 Die benötigte Menge an Alkalimetallverbindung richtet sich u.a. nach dem gewünschten Molekulargewicht (Molmasse) des Polymeren, das hergestellt werden soll, nach Art und Menge des verwendeten Retarders und nach der Polymerisationstemperatur. In der Regel verwendet man 0,0001 bis 10, bevorzugt 0,001 bis 1 und besonders bevorzugt 0,01 bis 0,2 Mol-% Alkalimetallorganyl, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

35 Die Herstellung der Alkalimetallverbindungen ist bekannt bzw. die Verbindungen sind im Handel erhältlich.

40 Die Alkalimetallverbindung wird bevorzugt bei der Polymerisation des Polymerblocks B (Comonomerblock) mitverwendet. Dabei können sowohl die Alkalimetallverbindung als auch das Aluminiumorganyl und die Ammoniumverbindung bereits bei der Polymerisation des ersten Blocks zugegeben werden. Jedoch kann man beispielsweise dann, wenn - wie es bevorzugt ist - zunächst der Comonomer-Block B (z.B. ein Polystyrolblock) und danach der Polyoxiran-Block A hergestellt wird, den Comonomerblock in

Gegenwart der Alkalimetallverbindung polymerisieren (d.h. ohne Aluminiumorganyl) und das Aluminiumorganyl sowie die Ammoniumverbindung erst bei der Polymerisation des Polyoxiranblocks zufügen.

5 Beispielsweise kann man zunächst aus Styrol mittels Alkalimetallverbindung (z.B. sec-Butyllithium) den Polystyrolblock herstellen, und erst bei der Zugabe des Oxiranmonomers das Aluminiumorganyl (z.B. TIBA) und die Ammoniumverbindung (z.B. $\text{NnBu}_4\text{-Cl}$) zufügen und zum Polyoxiranblock polymerisieren.

10 Besonders bevorzugt gibt man - nach der Herstellung des Comonomerblocks - erst das Oxiranmonomer und die Ammoniumverbindung, und nach dem Anspringen der Reaktion das Aluminiumorganyl hinzu.

15 Die genannten Blockcopolymere können eine (vorstehend beschriebene) lineare Struktur aufweisen. Jedoch sind auch verzweigte oder sternförmige Strukturen möglich und für manche Anwendungen bevorzugt. Verzweigte Blockcopolymere erhält man in bekannter Weise, z.B. durch Pfropfreaktionen von polymeren "Seitenästen" auf eine Polymer-Hauptkette. Sternförmige Blockcopolymere sind z.B. durch Umsetzung der lebenden anionischen Kettenenden mit einem mindestens bifunktionellen Kopplungsmittel, wie z.B. epoxidierten Glyceriden (z. B. epoxidiertem Leinsamenöl oder Sojaöl), Siliciumhalogeniden wie SiCl_4 , Divinylbenzol, polyfunktionellen Aldehyden, Ketonen, Estern, Anhydriden oder Epoxiden, oder speziell für die Dimerisierung Dichlordialkylsilanen, Dialdehyden wie Terephthalaldehyd und Estern wie Ethylformiat, erhältlich. Durch Kopplung gleicher oder verschiedener Polymerketten kann man symmetrische oder
20 asymmetrische Sternstrukturen herstellen, d.h. die einzelnen Sternäste können gleich oder verschieden sein.

30 Die erfindungsgemäßen Polymere können außerdem übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel in der für diese Stoffe üblichen Mengen enthalten, z.B. Gleit- oder Entformungsmittel, Farbmittel wie z.B. Pigmente oder Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung, faser- und pulverförmige Füll- oder Verstärkungsmittel oder Antistatika, sowie andere Zusatzstoffe, oder deren Mischungen.

35 Die Herstellung der Formmassen kann nach an sich bekannten Mischverfahren erfolgen, beispielsweise unter Aufschmelzen in einem Extruder, Banbury-Mischer, Knetter, Walzenstuhl oder Kalandr. Die Komponenten können jedoch auch "kalt" verwendet werden und das pulvrige oder aus Granulaten bestehende Gemisch wird erst bei der Verarbeitung aufgeschmolzen und homogenisiert.

Aus den erfindungsgemäßen Homo- und Copolymeren lassen sich Formkörper (auch Halbzeuge) Folien, Fasern und Schäume aller Art herstellen.

5 Gegenstand der Erfindungen sind demnach auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Homo- und Copolymere zur Herstellung von Formkörpern, Folien, Fasern und Schäumen, sowie die aus den Polymeren erhältlichen Formkörper, Folien, Fasern und Schäume.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein alternatives Verfahren zur Polymerisation von Oxiranen und weist gegenüber den Verfahren des Standes der Technik u.a. ökonomische Vorteile auf. Die Polymerisationszeiten sind deutlich kürzer als bei den bisher bekannten Verfahren. Zugleich sind trotz der kürzeren Polymerisationszeit die erzielten Molekulargewichte höher, siehe etwa Beispiel H8 mit einem Mn von 86600 g/mol nach nur 45 min.

15 Die verwendeten Initiatorsysteme bzw. ihre Komponenten sind einfacher als diejenigen des Standes der Technik.

20 Das Verfahren erlaubt die Herstellung von Homo- und Copolymeren auf gleichermaßen einfache Weise. Die erhaltenen Polymere zeichnen sich durch geringe Gehalte an Restmonomeren bzw. -oligomeren aus. Außerdem lassen sich PO-Homopolymere und PO-EO-Copolymere unter ähnlichen Verfahrensbedingungen herstellen, was wegen des preiswerteren EO wirtschaftlich vorteilhaft ist.

25 Das gefundene Verfahren erlaubt eine bessere Kontrolle der Oxiranpolymerisation, d.h. die Polymerisation der reaktiven Oxirane lässt sich auf einfache Weise steuern.

Beispiele:

30 1. Einsatzstoffe

Es wurden die unter 1a und 1b genannten Verbindungen verwendet, wobei „gereinigt“ bedeutet, dass mit Aluminoxan gereinigt und getrocknet wurde, sofern nicht anders angegeben. Handelsprodukte wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

35

1a. Monomere, Lösungsmittel und Hilfsstoffe

- 40
- Styrol, gereinigt
 - Propylenoxid (PO), gereinigt durch Behandeln mit Calciumhydrid
 - Cyclohexan, gereinigt
 - Toluol, gereinigt

- Tetrahydrofuran (THF), gereinigt durch Destillation
- Ethanol oder Wasser (als Abbruchmittel).

5 1b. Quartäre Ammoniumverbindungen, Aluminiumorganyle und Alkalimetallverbindungen

Alle nachfolgenden Verdünnungen bzw. Umsetzungen wurden unter Rühren, bei 25°C und unter Schutzgas vorgenommen, sofern nicht anders angegeben. Es wurden folgende Lösungen bzw. Feststoffe verwendet:

10

#1: Triisobutylaluminium (TIBA) $i\text{Bu}_3\text{—Al}$, als 1,0 molare Lösung:
Es wurde eine fertige Lösung in Toluol (von Fa. Aldrich) verwendet.

15

#2: Triethylaluminium (TEA) $\text{Et}_3\text{—Al}$, als 1,0 molare Lösung:
Eine 1,9 molare Triethylaluminium-Lösung in Toluol (fertige Lösung von Fa. Aldrich) wurde mit Toluol auf eine Konzentration von 1 mol/l verdünnt.

20

#3: Tetra-n-butylammonium-isopropanolat $\text{NnBu}_4\text{—OiPr}$ als Feststoff:
0,954 g (3,43 mmol) Tetra-n-butylammoniumchlorid-Hydrat $\text{NnBu}_4\text{—Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98 %, Feststoff von Fa. Aldrich) wurden mit 3 ml Isopropanol (99 %, Fa. Aldrich) versetzt. Nachdem sich der Feststoff vollständig gelöst hatte, wurde das Isopropanol durch Kryodestillation entfernt. Das Zugeben und Entfernen von Isopropanol wurde noch 3 mal wiederholt. Anschließend wurden zum Lösen des nunmehr wasserfreien $\text{NnBu}_4\text{—Cl}$, 1 ml Isopropanol zugegeben, und 3 ml THF zugefügt. Danach gab man 2,5 ml einer 1,35 molaren Lösung von Natriumisopropanolat in THF hinzu. Nach 1 Stunde wurde vom entstandenen weißen NaCl-Niederschlag abfiltriert. Man erhielt eine Lösung von $\text{NnBu}_4\text{—OiPr}$ in THF/Isopropanol, aus der das Lösungsmittelgemisch durch Kryodestillation entfernt wurde. Man erhielt $\text{NnBu}_4\text{—OiPr}$ als Feststoff.

25

30

#4: Tetraethylammonium-isopropanolat $\text{NEt}_4\text{—OiPr}$ als Feststoff:
Es wurde vorgegangen wie für $\text{NnBu}_4\text{—OiPr}$ (#3) beschrieben, jedoch wurde anstelle von $\text{NnBu}_4\text{—Cl-Hydrat}$, 0,568 g (3,43 mmol) Tetraethylammoniumchlorid-Hydrat $\text{NEt}_4\text{—Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98 %, Feststoff von Fa. Aldrich) eingesetzt. Man erhielt $\text{NEt}_4\text{—OiPr}$ als Feststoff.

35

40

#5: Tetra-n-butylammoniumchlorid $\text{NnBu}_4\text{—Cl}$ als Feststoff:
0,55 g (1,98 mmol) Tetra-n-butylammoniumchlorid-Hydrat $\text{NnBu}_4\text{—Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Feststoff von Fa. Aldrich) wurden mit 3 ml Isopropanol (99 %, Fa. Aldrich) versetzt. Nachdem sich der Feststoff vollständig gelöst hatte, wurde das Isopropanol durch Kryodestillation entfernt. Das Zugeben und Entfernen von Isopropanol wurde noch 3 mal wiederholt. Man erhielt wasserfreies $\text{NnBu}_4\text{—Cl}$ als Feststoff.

- 5 #6: Tetra-n-butylammonium-hydroxid $\text{NnBu}_4\text{-OH}$ als Feststoff:
Aus einer 1,0 molaren Lösung von Tetra-n-butylammonium-hydroxid $\text{NnBu}_4\text{-OH}$ in Methanol (fertige Lösung von Fa. Aldrich) wurde der Feststoff durch Kryodestillieren des Methanols isoliert, und anschließend durch Behandeln mit Isopropanol wasserfrei gemacht wie für $\text{NnBu}_4\text{-Cl}$ (#5) beschrieben.
- 10 #7: Tetra-n-butylammoniumacetat $\text{NnBu}_4\text{-OOC(CH}_3\text{)}$ als Feststoff:
Es wurde ein Handelsprodukt (97 %) von Fa. Aldrich verwendet.
- #8: Diisobutylaluminiumhydrid $\text{iBu}_2\text{-AlH}$ als 1,0 molare Lösung:
Es wurde eine fertige, 1,0 molare Lösung in Toluol verwendet (Fa. Aldrich).
- 15 #9: Lanthanocen Cp_3La als 1,0 molare Lösung:
Festes Lanthanocen Cp_3La (99,9 % von Fa. Aldrich) wurde in Toluol zu einer 1,0 molaren Lösung gelöst. Cp bedeutet Cyclopentadienyl.
- 20 #10: Methyl-aluminium-bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolat) Me-Al-(BHT)_2 als 1,0 molare Lösung:
Es wurde eine fertige, 1,0 molare Lösung in Toluol verwendet (Fa. TCI interchim).
- #11: Diethylaluminiumchlorid $\text{Et}_2\text{-Al-Cl}$ als 1,0 molare Lösung:
Es wurde eine fertige, 1,0 molare Lösung in Toluol verwendet (Fa. Aldrich).
- 25 #12: Aluminium-tri-n-butanolat $(\text{nBuO})_3\text{-Al}$ als 1,0 molare Lösung:
Festes Aluminium-tri-n-butanolat $(\text{nBuO})_3\text{-Al}$ (95 % von Fa. Aldrich) wurde in Toluol zu einer 1,0 molaren Lösung gelöst.
- 30 #13: sec-Butyllithium (sBuLi) als 1,3 molare Lösung in Toluol:
Es wurde eine fertige, 1,3 molare Lösung in Toluol verwendet (Fa. Aldrich).

2. Herstellung der Polymere

35 Alle Polymerisationen wurden unter Feuchtigkeitsausschluss in einer glove box mit Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Es wurde ein mit Magnetrührer und Septum ausgestatteter, temperierbarer Rundkolben verwendet. Während der Polymerisation wurde gerührt und die Abnahme der Monomerkonzentration gravimetrisch verfolgt.

40 Die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen Polymermischung wurden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt mit Tetrahydrofuran als Eluent und Kalibration mit Polystyrolstandards. Aus dem zahlenmittleren

Molekulargewicht M_n und dem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w wurde der Polydispersitätsindex $PDI = M_w/M_n$, bestimmt.

5 Mit „Molverhältnis Al/N“ ist das Molverhältnis von Aluminium aus dem Aluminiumorganyl zu Ammonium-Stickstoff aus der Ammoniumverbindung, gemeint.

2a. Herstellung von PO-Homopolymeren H

Beispiel H1

10

Zu 34,9 ml Cyclohexan wurden 11,7 ml PO gegeben. Man gab 0,1 g festes NEt_4-OiPr (#4), und danach 3,4 ml der TIBA-Lösung (#1), hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 7,25:1 betrug. Es wurde 60 Minuten bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 100 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,31, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 19800 g/mol.

15

Beispiel H2

20

Zu 38,9 ml Cyclohexan wurden 9,7 ml PO gegeben. Man gab 0,017 g festes NEt_4-OiPr (#4), und danach 1,36 ml der TIBA-Lösung (#1), hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 17,5:1 betrug. Es wurde 3 Stunden bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 97 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,4, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 64700 g/mol.

25

Beispiel H3

30

Zu 34,9 ml Cyclohexan wurden 11,7 ml PO gegeben. Man gab 0,1 g festes NEt_4-OiPr (#4), und danach 3,4 ml der TEA-Lösung (#2), hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 7,25:1 betrug. Es wurde 16 Stunden bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 88 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,6, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 5300 g/mol.

Beispiel H4

35

Zu 36,8 ml Cyclohexan wurden 12,3 ml PO gegeben. Man gab 0,179 g festes $NnBu_4-OiPr$ (#3), und danach 0,88 ml der TIBA-Lösung (#1), hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 1,45:1 betrug. Es wurde 45 min bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 100 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,2, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 17200 g/mol.

40

Beispiel H5

5 Zu 35,5 ml Cyclohexan wurden 12,7 ml PO gegeben. Man gab 0,042 g festes $\text{NnBu}_4\text{-OiPr}$ (#3), und danach 1,84 ml der TIBA-Lösung (#1), hinzu, sodass das Mol-verhältnis Al/N 13,04:1 betrug. Es wurde 60 min bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 96 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,17, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 78700 g/mol.

10 Beispiel H6

15 Zu 40,7 ml Cyclohexan wurden 8,1 ml PO gegeben. Man gab 0,011 g festes $\text{NnBu}_4\text{-OiPr}$ (#3), und danach 1,17 ml der TIBA-Lösung (#1), hinzu, sodass das Mol-verhältnis Al/N 31,16:1 betrug. Es wurde 17 Stunden bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 100 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,65, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 86900 g/mol.

Beispiel H7

20

Zu 35,9 ml Cyclohexan wurden 12,3 ml PO gegeben. Man gab 0,179 g festes $\text{NnBu}_4\text{-OiPr}$ (#3), und danach 1,76 ml der TEA-Lösung (#2), hinzu, sodass das Mol-verhältnis Al/N 2,95:1 betrug. Es wurde 2 Stunden bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 19 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,21, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 3200 g/mol.

Beispiel H8

30

Zu 36,8 ml Cyclohexan wurden 12,3 ml PO gegeben. Man gab 0,026 g festes $\text{NnBu}_4\text{-Cl}$ (#5), und danach 0,88 ml der TIBA-Lösung (#1), hinzu, sodass das Mol-verhältnis Al/N 9,68:1 betrug. Es wurde 45 min bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 98 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,6, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 86600 g/mol.

35

Beispiel H9

40 Zu 34,2 ml Cyclohexan wurden 12,3 ml PO gegeben. Man gab 0,125 g festes $\text{NnBu}_4\text{-OH}$ (#6), und danach 3,5 ml der TIBA-Lösung (#1), hinzu, sodass das Mol-verhältnis Al/N 7,2:1 betrug. Es wurde 5 Stunden bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz

56 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,3, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 19000 g/mol.

Beispiel H10

5

Zu 35,6 ml Cyclohexan wurden 12,6 ml PO gegeben. Man gab 0,141 g festes $\text{NnBu}_4\text{-OOC}(\text{CH}_3)$ (#7), und danach 1,8 ml der TIBA-Lösung (#1), hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 3,87:1 betrug. Es wurde 60 min bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz

10 91 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,8, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 52100 g/mol.

15 In den nachfolgenden Beispielen H11 bis H21 wurde ein Coinitiator mitverwendet. Das Molverhältnis von Aluminium aus dem Coinitiator zu Ammonium-Stickstoff aus der Ammoniumverbindung, betrug in allen erfindungsgemäßen Beispielen 1 : 1, mit Ausnahme von Beispiel H21. „Molverhältnis Al/N“ bedeutet unverändert das Molverhältnis von Aluminium aus dem Aluminiumorganyl zu Ammonium-Stickstoff aus der Ammoniumverbindung.

20 Beispiel H11

25 Zu 37,4 ml Cyclohexan wurden 0,134 g festes $\text{NnBu}_4\text{-Cl}$ (#5), und danach 0,48 ml der $\text{iBu}_2\text{-AlH}$ -Lösung als Coinitiator (#8), gegeben. Anschließend gab man 11,3 ml PO und danach 0,82 ml der TIBA-Lösung (#1) hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 1,71:1 betrug. Es wurde 30 min bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 98 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,6, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 23100 g/mol.

Vergleichsbeispiel H12

30

Beispiel H11 wurde wiederholt, wobei jedoch keine TIBA-Lösung zugefügt wurde. Nach 4 Stunden bei 0°C wurde abgebrochen. Der Umsatz betrug 0 %.

Vergleichsbeispiel H13

35

35 Beispiel H11 wurde wiederholt, wobei jedoch keine $\text{iBu}_2\text{-AlH}$ -Lösung zugefügt wurde, und anstelle der TIBA-Lösung eine Mischung gleicher Volumina TIBA-Lösung (#1) und Cp_3La -Lösung (#9), verwendet wurde. Nach 17 Stunden bei 23°C wurde abgebrochen. Der Umsatz betrug 0 %.

40

Beispiel H14

5 Zu 37,5 ml Cyclohexan wurden 0,133 g festes $\text{NbBu}_4\text{-Cl}$ (#5), und danach 0,48 ml der Me-Al-(BHT)_2 -Lösung als Coinitiator (#10), gegeben. Anschließend gab man 11,2 ml PO und danach 0,85 ml der TEA-Lösung (#2) hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 1,8:1 betrug. Es wurde 48 Stunden bei 23°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 24 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,7, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 4200 g/mol.

10 Beispiel H15

15 Zu 37,5 ml Cyclohexan wurden 0,133 g festes $\text{NbBu}_4\text{-Cl}$ (#5), und danach 0,48 ml der $\text{Et}_2\text{-Al-Cl}$ -Lösung als Coinitiator (#11), gegeben. Anschließend gab man 11,2 ml PO und danach 0,85 ml der TEA-Lösung (#2) hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 1,8:1 betrug. Es wurde 24 Stunden bei 23°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 62 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,7, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 7500 g/mol.

Vergleichsbeispiel H16

20

Beispiel H11 wurde wiederholt, wobei keine $\text{iBu}_2\text{-AlH}$ -Lösung und keine TIBA-Lösung, jedoch 0,82 ml der $\text{Et}_2\text{-Al-Cl}$ -Lösung (#11) zugefügt wurden. Nach 24 Stunden bei 23°C wurde abgebrochen. Der Umsatz betrug 0 %.

25 Beispiel H17

30 Zu 38,4 ml Cyclohexan wurden 0,605 g festes $\text{NbBu}_4\text{-Cl}$ (#5), und danach 2,2 ml der Me-Al-(BHT)_2 -Lösung als Coinitiator (#10), gegeben. Anschließend gab man 7,8 ml PO und danach 3,3 ml der TIBA-Lösung (#1) hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 1,5:1 betrug. Es wurde 20 min bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 100 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,5, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 7000 g/mol.

Beispiel H18

35

40 Zu 37,5 ml Cyclohexan wurden 0,132 g festes $\text{NbBu}_4\text{-Cl}$ (#5), und danach 0,48 ml der Me-Al-(BHT)_2 -Lösung als Coinitiator (#10), gegeben. Anschließend gab man 11,2 ml PO und danach 0,8 ml der TIBA-Lösung (#1) hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 1,6:1 betrug. Es wurde 20 min bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 72 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,8, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 31800 g/mol.

Beispiel H19

5 Zu 39,3 ml Cyclohexan wurden 0,647 g festes $\text{NnBu}_4\text{-Cl}$ (#5), und danach 2,33 ml der $\text{Et}_2\text{-Al-Cl}$ -Lösung als Coinitiator (#11), gegeben. Anschließend gab man 7,7 ml PO und danach 0,62 ml der TIBA-Lösung (#1) hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 0,27:1 betrug. Es wurde 17 Stunden bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 29 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,1, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 600 g/mol.

10 Beispiel H20

15 Zu 37,5 ml Cyclohexan wurden 0,134 g festes $\text{NnBu}_4\text{-Cl}$ (#5), und danach 0,48 ml der $\text{Et}_2\text{-Al-Cl}$ -Lösung als Coinitiator (#11), gegeben. Anschließend gab man 11,2 ml PO und danach 0,79 ml der TIBA-Lösung (#1) hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 1,6:1 betrug. Es wurde 90 min bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 71 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,5, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 16700 g/mol.

Beispiel H21

20

Zu 37,2 ml Cyclohexan wurden 0,123 g festes $\text{NnBu}_4\text{-Cl}$ (#5), und danach 1,6 ml der $(\text{nBuO})_3\text{-Al}$ -Lösung als Coinitiator (#12), gegeben. Anschließend gab man 10,5 ml PO und danach 0,74 ml der TIBA-Lösung (#1) hinzu, sodass das Molverhältnis $\text{Al}_{\text{Al-organyl}}/\text{N}$ 1,6:1, und das Molverhältnis $\text{Al}_{\text{Coinitiator}}/\text{N}$ 3,6:1, betrug. Es wurde 4 Stunden bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 5 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 50 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,4, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 2000 g/mol.

25

Vergleichsbeispiel H22

30

Beispiel H11 wurde wiederholt, wobei keine $i\text{Bu}_2\text{-AlH}$ -Lösung und keine TIBA-Lösung, jedoch 0,82 ml der $(\text{nBuO})_3\text{-Al}$ -Lösung (#12) zugefügt wurden. Nach 24 Stunden bei 23°C wurde abgebrochen. Der Umsatz betrug 0 %.

35 2b. Herstellung von PO-Blockcopolymeren C

Beispiel C1

40 a) Zu 13,0 ml Cyclohexan wurden 1,5 ml Styrol und 0,1 ml der $s\text{-BuLi}$ -Lösung (#13) gegeben. Es wurde 60 min bei 0°C polymerisiert und danach eine Probe genommen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 100 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,1, zah-

23

lenmittleres Molekulargewicht M_n 12500 g/mol. Vermutlich lag ein Polystyryllithium-Block PS-Li vor.

- 5 b) Zu 14,0 ml der unter a) erhaltenen, orangefarbenen Lösung gab man eine Lösung von 0,0364 g $\text{NnBu}_4\text{-Cl}$ (#5) in 3 ml PO. Nachdem die Mischung farblos geworden war gab man 0,6 ml der TIBA-Lösung (#1) hinzu, sodass das Molverhältnis Al/N 5:1 betrug. Es wurde 2,5 Stunden min bei 0°C polymerisiert und danach durch Zugabe von 2 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse des erhaltenen PS-PPO-Blockcopolymeren waren wie folgt: Umsatz 97 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,3, zahlenmittleres
- 10 Molekulargewicht M_n 17700 g/mol.

Beispiel C2

- 15 a) Zu 15,0 ml Cyclohexan wurden 7,5 ml Styrol und 0,55 ml der s-BuLi-Lösung (#13) gegeben. Es wurde 60 min bei 0°C polymerisiert, danach 0,3 ml PO und schließlich 5 Tropfen einer Mischung gleicher Volumina von Wasser und konz. HCl, zugefügt. Nachdem die Mischung farblos geworden war, wurde eine Probe genommen. Die Ergebnisse waren wie folgt: Umsatz 99,5 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,1, zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 8900 g/mol. Vermutlich lag ein Polystyrolblock mit einer
- 20 endständigen Hydroxydgruppe, PS-OH, vor. Das Polymer wurde in üblicher Weise isoliert.

- 25 b) 1,68 g des unter a) erhaltenen Polymeren wurden in 13,0 ml Cyclohexan gelöst. Man gab 0,1 ml der TIBA-Lösung (#1) hinzu und hielt 3 Stunden bei 23°C. Danach wurde eine Lösung von 0,0275 g $\text{NnBu}_4\text{-Cl}$ (#5) in 4 ml PO zugefügt und 60 min bei 0°C gehalten. Anschließend gab man 1,2 ml der TIBA-Lösung (#1) zu, sodass das Molverhältnis Al/N 6:1 betrug, und polymerisierte 2,5 Stunden bei 0°C. Danach wurde mit 2 ml Ethanol abgebrochen. Die Ergebnisse des erhaltenen PS-PPO-Blockcopolymeren waren wie folgt: Umsatz 98 %, Polydispersitätsindex (PDI) 1,3, zahlenmittleres
- 30 Molekulargewicht M_n 10000 g/mol.

- 35 Die Beispiele zeigen, dass sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sowohl Homopolymere als auch Copolymere von Oxiranen auf einfache Weise herstellen ließen. Die Polymerisationszeiten waren erheblich kürzer bzw. die erzielten Molekulargewichte M_n waren deutlich höher als bei den bekannten Verfahren: siehe z.B. Beispiel H5, 78700 nach nur 60 min; Beispiel H8, 86600 nach nur 45 min; und Beispiel H18, 31800 nach nur 20 min. Dies gilt auch für die Copolymere, etwa in Beispiel C1 mit M_n 17700 nach 60 min für den PS-Block und 2,5 Stunden für den PPO-Block.

Verfahren zur anionischen Polymerisation von Oxiranen

Zusammenfassung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Homopolymeren aus Oxiranen, oder von Copolymeren aus Oxiranen und Comonomeren, durch anionische Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart einer quartären Ammoniumverbindung und eines einkernigen Aluminiumorganyls polymerisiert.